CARACTERISATION MINERALOGIQUE DE QUELQUES ECHANTILLONS D'ARGILE DU SITE DE GOUNIOUBE (CÔTE D'IVOIRE)

J. Y. Y. ANDJI*, J. SEII, A. ABBA TOURE*, G. KRA* et D. NJOPWOUO**

**Laboratoire de Chimie Minérale, UFR-SSMT; Université de Cocody ; 22 B.P. 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire).*
***Laboratoire de Chimie Minérale, Appliquée, Faculté des Sciences ; Université de Yaoundé I - B.P. 812 Yaoundé (Cameroun)*

(Reçu le 08 - 08 - 2000, Revisé le 25 - 02- 2001)

Summary : The study of 13 samples from the clay deposit of Gounioubé (Côte d'Ivoire) by utilization of different technics (Chemical analysis, X-rays, DTA, TEM) has indicated that the different components of these samples are kaolinite, quartz, feldspar, maghemite, goethite, illite, gibbsite and phosphoferrite.

By another way, clays of Gounioubé are characterized by poor critallinity, a strong colour and high tenors of iron, potassium and phosphorium. In relation with their characteristics, these raw materials can be used essentially in ceramics (bricks and tiles).

Key-words : clays, kaolinite, quartz, chemical analysis, X-ray diffraction, DTA, TEM.

I - INTRODUCTION

Des études géologiques conduites de 1963 à 1969 par la Société pour le Développement Minier (SODEMI) ont montré que la Côte d'Ivoire dispose de nombreux gisements de matériaux argileux [1].

La mise en valeur de ces matériaux exige, la connaissance des espèces chimiques qui les composent, et celle de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le cadre de ce travail, nous présentons les résultats des investigations effectuées sur quelques échantillons d'argile du site de "GOUNIOUBE" (Côte d'Ivoire).

II - MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le site de Gounioubé est situé à une vingtaine de kilomètres d'Abidjan, dans la sous-préfecture d'Anyama. Ses coordonnées géographiques sont les suivantes : 5°22' (latitude) et 4°38' (longitude). Les échantillons, au nombre de treize (13) ont été prélevés, à différentes profondeurs (selon les changements de couleur) dans 4 cuvettes argileuses (P, D, J, et C) qui ont été répertoriées par la SODEMI [2]. Leurs colorations sont indiquées dans le tableau 1.

Les techniques expérimentales utilisées sont les suivantes : analyse chimique, diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et microscopie électronique à transmission.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Analyse chimique

L'analyse chimique a été effectuée, par la méthode E.D.S. (Energy Dispersive Spectroscopy)[3], dans le but de déterminer les pourcentages en poids des éléments constitutifs par rapport au poids de matériau brut à 25°C. Les résultats, exprimés sous forme d'oxyde, ont été regroupés par cuvette dans les tableaux 2, 3, 4 et 5.

L'analyse de ces résultats montre que les constituants principaux sont SiO_2(40,40 à 50,99%), Al_2O_3(25,28 à 31,47%), Fe_2O_3(1,85 à 15,66%), TiO_2(2,49 à 3,96%), K_2O(0,29 à 0,93%) et P_2O_5(0,35 à 1,09%). D'autres éléments (magnésium, calcium, manganèse, nickel, sodium, cuivre et zinc) apparaissent également dans certains échantillons mais en quantités très faibles ou à l'état de traces.

Les proportions relatives des différents éléments constitutifs sont variables d'un échantillon à l'autre mais une analyse minutieuse de l'ensemble des résultats permet de déceler une relative homogénéité des échantillons des cuvettes P, D et J. On note, par contre, un comportement très différent de l'échantillon unique relatif à la cuvette C.

Gisement	Puits	Echantillon	Profondeur moyenne de prélèvement (m)	Couleur à sec(Code de couleur Munsell)
		G1	1,700	Marron trés pâle (10 yr 7/3)
	P	G2	3,300	Blanc (10 yr 8/2)
		G3	4,125	Blanc (2.5 yr 8/2)
		G4	5,100	Blanc (10 yr 8/1)
		G5	1,000	Blanc (10 yr 8/2)
	D	G6	1,950	Jaune rougeâtre (7.5 yr 6/8)
GOUNIOUBE		G7	2,950	Jaune (10 yr 8/6)
		G8	3,750	Blanc (10 yr 8/1)
		G9	4,250	Blanc (10 yr 8/1)
		G10	1,250	Blanc (10yr 8/2)
	J	G11	2,175	Blanc (10yr 8/1)
		G12	3,775	Blanc (10 yr 8/2)
	C	G13	3,400	Marron foncé (7.5 yr 5/8)

TABLEAU 1 : *Colorations des échantillons prélevés*

	G1	G2	G3	G4	Moyenne
SiO_2	48,81	47,57	42,60	48,03	46,75
Al_2O_3	26,52	29,43	28,46	30,32	28,68
Fe_2O_3	4,52	2,74	9,11	1,85	4,56
TiO_2	3,87	3,63	3,09	3,96	3,64
K_2O	0,93	0,68	0,73	0,59	0,73
P_2O_5	0,55	0,48	1,09	0,72	0,71
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,09	0,25	0,10	0,28	0,18
Na_2O	0,12	0,00	0,00	0,01	0,03
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,14	0,00	0,00	0,00	0,03
ZnO	0,01	0,16	0,00	0,00	0,04
NiO	0,08	0,00	0,00	0,07	0,04
P.F.	14,33	15,04	14,82	14,11	14,58
TOTAL	99,97	99,98	100,00	99,94	-

TABLEAU 2 : ***Résultats d'analyse chimique pour la cuvette P***

	G5	G6	G7	G8	G9	Moyenne
SiO_2	48,18	46,12	44,30	46,42	46,45	46,35
Al_2O_3	26,28	30,71	29,74	30,21	31,47	29,05
Fe_2O_3	4,78	2,45	5,77	3,12	2,61	3,87
TiO_2	3,35	3,73	3,41	3,71	2,93	3,13
K_2O	0,84	0,50	0,75	0,59	0,59	0.65
P_2O_5	0,96	0,59	0,84	0,52	0,52	0,60
MgO	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05
CaO	0,15	0,05	0,13	0,00	0,11	0,08
Na2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02
MnO	0,00	0,08	0,00	0,05	0,09	0,04
CuO	0,37	0,00	0,00	0,00	0,11	0,10
ZnO	0,23	0,07	0,04	0,00	0,00	0,07
NiO	0,18	0,00	0,02	0,05	0,00	0,05
P.F.	14,64	15,68	15,01	15,36	15,01	15,18
TOTAL	100,02	100,01	100,02	100,02	100,00	-

TABLEAU 3 : ***Résultats d'analyse chimique pour la cuvette D***

	G10	G11	G12	Moyenne
SiO_2	50,99	49,56	48,17	49,57
Al_2O_3	26,04	27,96	29,39	27,80
Fe_2O_3	4,43	3,18	2,55	3,39
TiO_2	3,34	3,89	3,92	3,72
K_2O	0,75	0,68	0,58	0,67
P_2O_5	1,04	0,51	0,41	0,65
MgO	0,09	0,04	0,00	0,04
CaO	0,06	0,00	0,00	0,02
Na2O	0,01	0,02	0,00	0,01
MnO	0,11	0,00	0,20	0,07
CuO	0,12	0,05	0,00	0,06
ZnO	0,00	0,21	0,00	0,07
NiO	0,00	0,19	0,20	0,07
P.F.	13,01	13,69	14,58	13,76
TOTAL	99,99	99,98	100,00	-

TABLEAU 4 : ***Résultats d'analyse chimique pour la cuvette J***

	G13
SiO_2	40,40
Al_2O_3	25,28
Fe_2O_3	15,66
TiO_2	2,49
K_2O	0,29
P_2O_5	0,35
MgO	0,00
CaO	0,00
Na2O	0,00
MnO	0,10
CuO	0,00
ZnO	0,36
NiO	0,00
PF	15,04
TOTAL	99,97

TABLEAU 5 : ***Résultats d'analyse chimique pour la cuvette C***

notamment en ce qui concerne les proportions de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique. Enfin, en ce qui concerne les valeurs observées pour la perte au feu, les 13 échantillons étudiés présentent un comportement analogue et peu différent de celui généralement observé pour les argiles de type kaolinitique (13 à 15%) [4].

3.2- Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil PHILIPS de "type 4025" et analysés par traitement informatique [5].

Les diffractogrammes sont représentés dans les figures 1, 2, 3, et 4 en les regroupant par cuvette, selon la profondeur du prélèvement et en les comparant à un échantillon de kaolinite de Géorgie (U.S.A) utilisé comme référence.

La figure 1 est relative aux échantillons de la cuvette P. Les différents pics apparaissent moins bien résolus dans ces échantillons que dans celui de la kaolinite de Géorgie. Les échantillons présentent donc, dans l'ensemble, un degré de cristallinité moindre que celui de l'échantillon de référence. Par ailleurs, la raie 100 du quartz apparaît avec une forte intensité pour tous les échantillons alors qu'elle est absente dans l'échantillon de référence. On note enfin, qu'à l'exception de l'échantillon G4, la proportion relative de kaolinite a tendance à augmenter et celle du quartz a tendance à diminuer en fonction de la profondeur.

FIGURE 1 : ***Comparaison des diffractogrammes des échantillons de la cuvette P avec la référence (Geor.).***

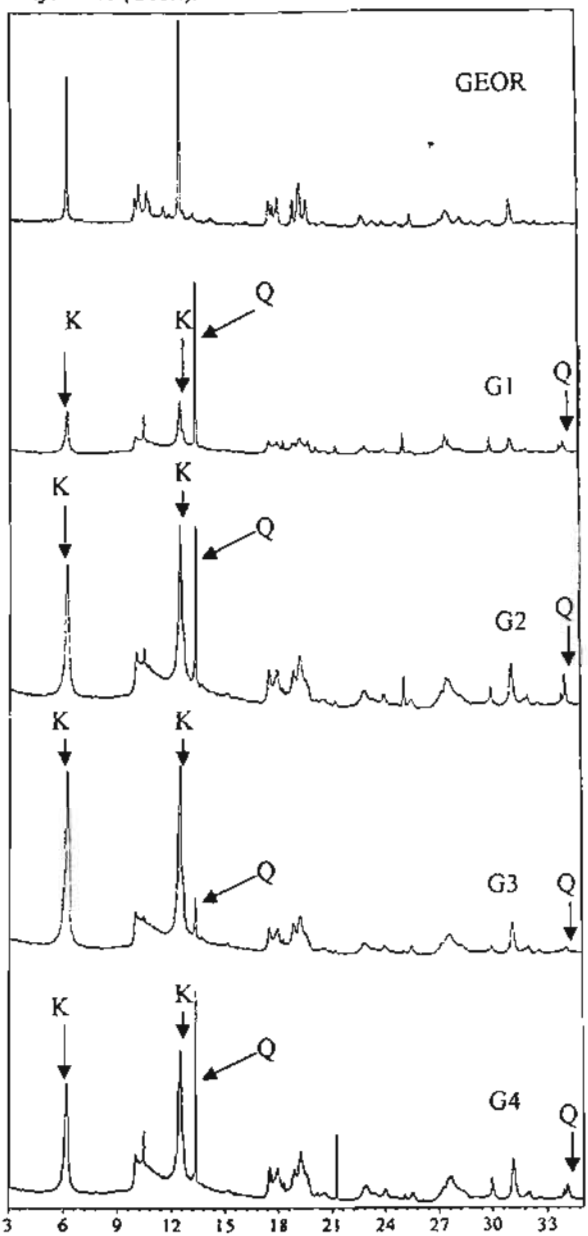


FIGURE 2 : ***Comparaison des diffractogrammes des échantillons de la cuvette D avec la référence (Geor.).***

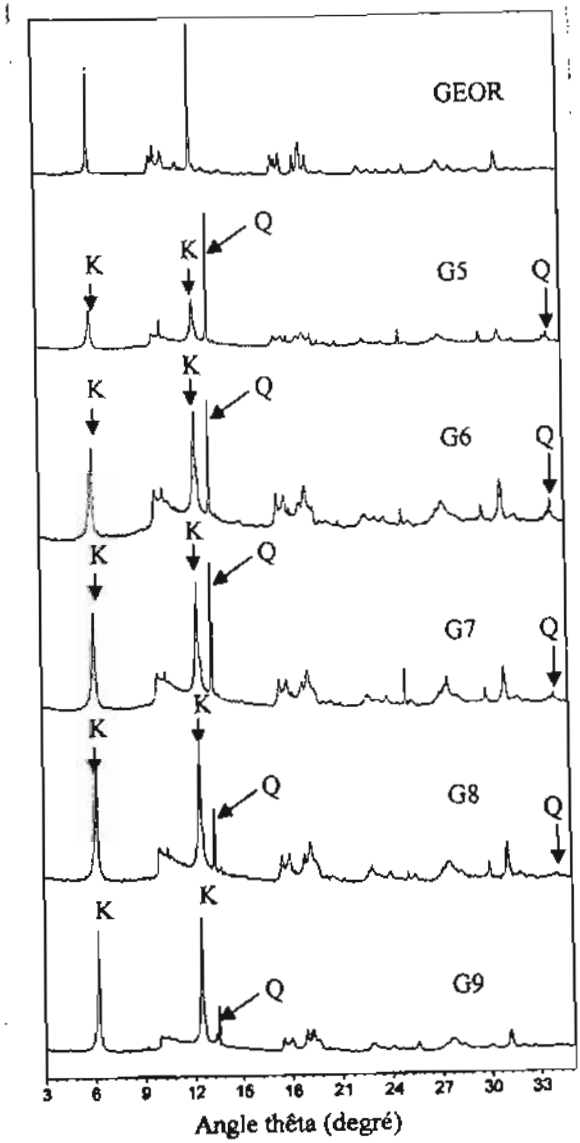


FIGURE 3 : ***Comparaison des diffractogrammes des échantillons de la cuvette J avec la référence (Geor.).***

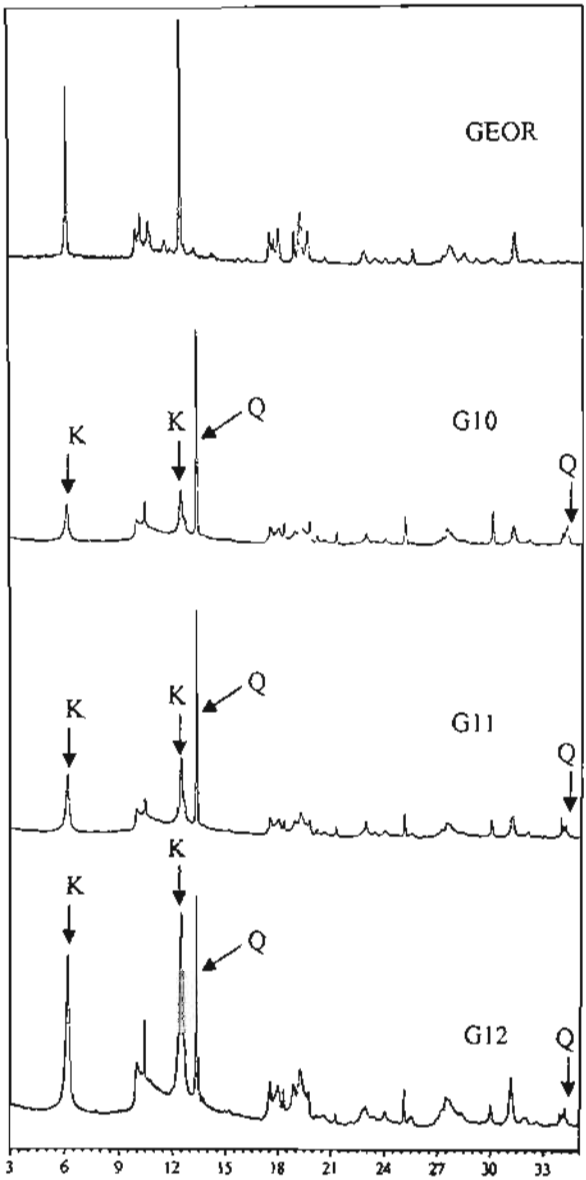
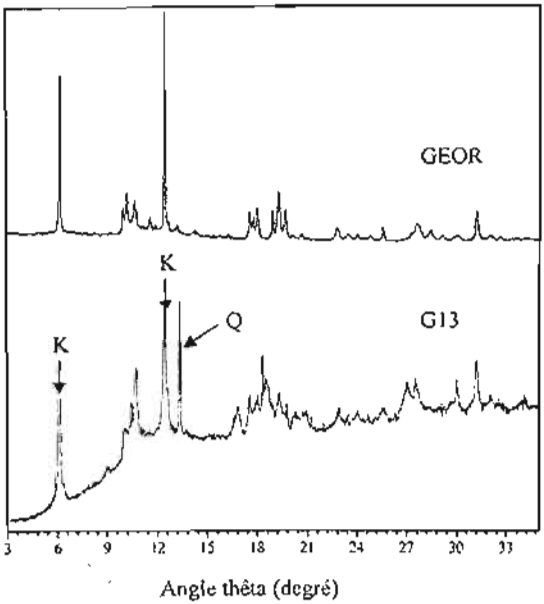


FIGURE 4 : ***Comparaison du diffractogramme de l'échantillon de la cuvette C avec la référence (Geor.).***



Les diffractogrammes de rayons X des échantillons des cuvettes D (fig. 2) et J (fig. 3) s'avèrent être peu différents de ceux de la cuvette P. Les échantillons apparaissent plus homogènes dans ces deux cuvettes mais on note la même évolution que dans le cas précédent.

Comme pour l'analyse chimique, le comportement de l'échantillon unique de la cuvette C (fig. 4) est différent de celui des autres échantillons. La déviation de la ligne de base est caractéristique d'un désordre structural prononcé.

Le dépouillement des diffractogrammes montre que. les minéraux de base pour toutes les cuvettes sondées, sont la kaolinite (raies à 7,13Å ; 3,57Å ; 2,56Å , 2,49Å ; 2,38Å ; 2,28Å ; 1,99Å ; 1,66Å et 1,62 Å) et le quartz (4,24Å ; 3,33Å ; 1,81Ået 1,54Å) [4]. Sur la figure 5, sont donnés les diffractogrammes des échantillons G6, G9 et G13.

En plus de ces deux constituants majeurs, d'autres minéraux (tableau VI), sont également présents. Ils ont été identifiés par leurs raies caractéristiques.

TABLEAU VI : ***Raies des minéraux annexes observés***

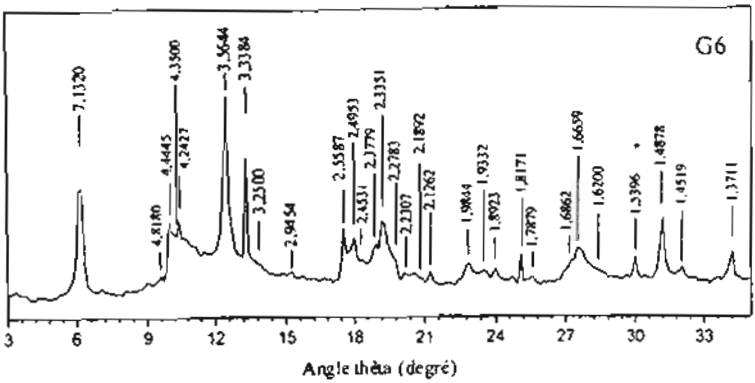
Minéral	Raies (Å)	Références bibliographiques.
Feldspath potassique	4,24 ; 3,25 ; 2,93	[6]
Phosphoferrite	4,24 ; 3,25 ; 2,23 ; 2,18	[7]
Rutile	3,25 ; 2,49 ; 2,18 ; 1,48 ; 1,45	[6]
Maghémite (sauf dans G13)	2,93 ; 2,56 ; 1,62 ; 1,48	[6]
Gibbsite (dans G6, G9, et G13)	4,82 ; 4,35 ; 2,45 ; 2,38 ; 1,81	[6]
Goethite (uniquement dans G13)	4,93 , 4,13 , 2,66 , 2,45 , 2,15	[6]
Illite (uniquement dans G9)	9,94 , 4,44 ; 4,26 ; 3,33 , 2,56 , 2,38 , 2,23 , 1,98 ; 1,48	[4]

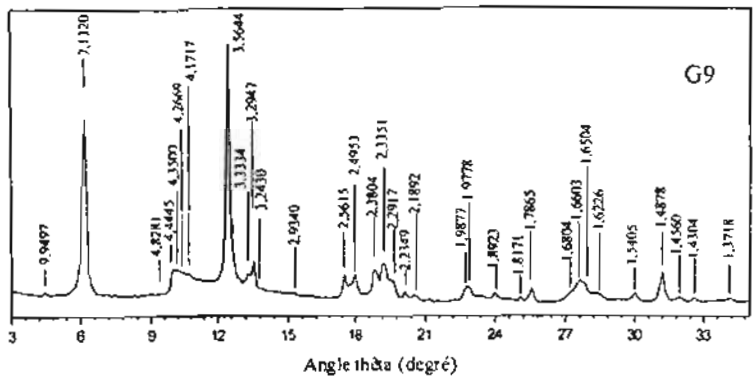
La présence de composés amorphes ou de gels. non identifiables aux rayons X, quelle que soit la qualité des enregistrements. n'est pas exclue.

3.3 - Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les essais ont été effectués dans des creusets en quartz selon un programme de chauffe de 10°C par minute, la substance de référence étant de la kaolinite calcinée.

La sensibilité de l'enregistrement est de 2mv / 50cm et la vitesse de déroulement du papier de 10cm / h.





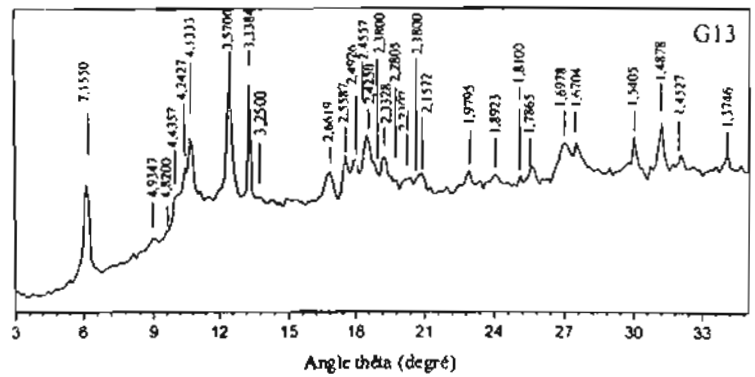


FIGURE 5 : *Dépouillement des diffractogrammes des échantillons G6, G9 et G13*

Les 13 échantillons étudiés ont des thermogrammes semblables. Tous présentent les 3 accidents thermiques caractéristiques des argiles de type kaolinitique, à savoir [8], [9], [10] :

- un pic endothermique intense entre 110 et 122°C qui correspond au départ de l'eau hygroscopique.
- un accident endothermique très accentué entre 579 et 590°C traduisant la perte d'eau de constitution et la formation de métakaolinite :

$$Si_2O5Al_2(OH)_4 \longrightarrow \underset{\text{Métakaolinite}}{2SiO_2.Al_2O_3.} + 2H_2O$$

- un crochet exothermique aigu, très intense, entre 954°C et 985°C qui correspond à la transformation de la métakaolinite en spinelle et silice amorphe :

$$2[2SiO_2.Al_2O_3] \longrightarrow \underset{\text{Al-Si spinelle}}{Si_3Al4O_{12}} + SiO_2$$

Les enregistrements, regroupés par cuvette et selon la profondeur des prélèvements, montrent quelques différences de détail.

La figure 6 est relative aux échantillons de la cuvette P. En plus des 3 pics caractéristiques de la kaolinite, l'échantillon G1, présente une bosse exothermique vers 356°C qui traduirait la présence de substances amorphes. Cette hypothèse semble être confirmée par l'élargissement du crochet endothermique autour de 120°C.

L'amplitude de ces deux phénomènes diminue de façon sensible en fonction de la profondeur du prélèvement, ce qui laisse supposer que les produits amorphes, probablement de la matière organique et/ou d'autres composés oxydables, sont présents surtout dans la couche superficielle.

Les thermogrammes des échantillons de la cuvette D (figure 7) sont comparables à ceux de la cuvette P, à la seule différence d'une transformation à 315°C. A cette température, un phénomène endothermique se manifeste soit par une légère inflexion soit par un pic bien résolu dans le cas du prélèvement le plus profond. Il pourrait être attribué à la

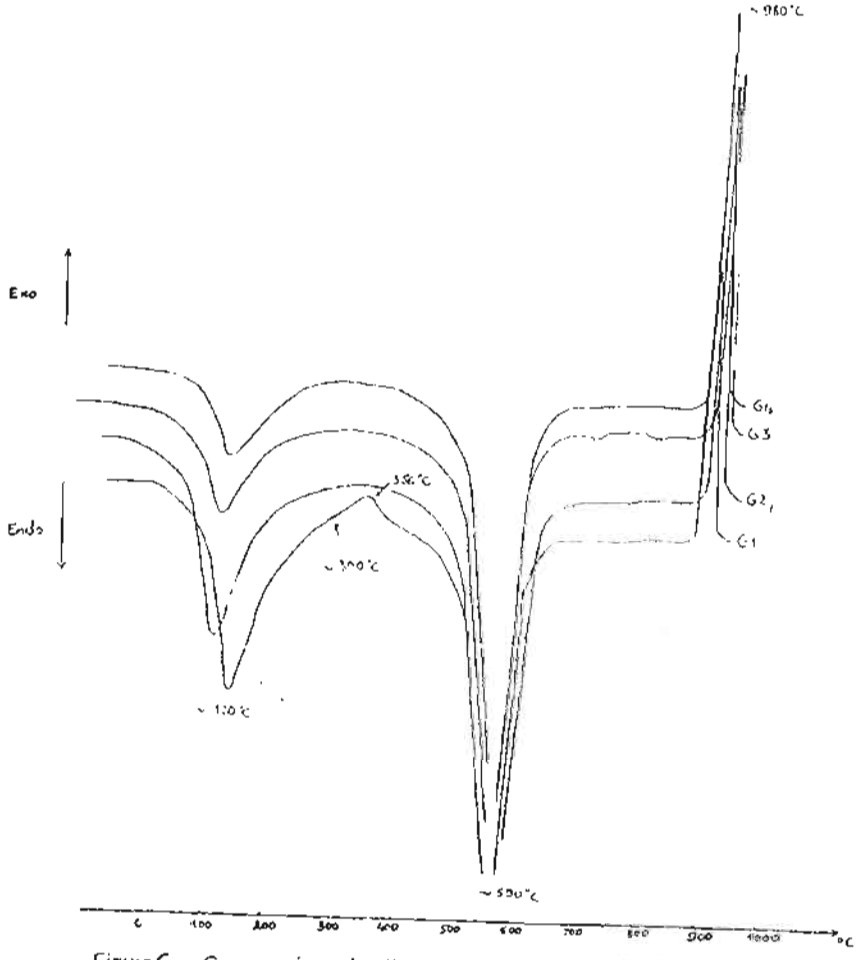


Figure 6 Comparaison des thermogrammes des échantillons de la cuvette P

déshydroxylation de la gibbsite [8] dont la présence a été mise en évidence par la diffraction des rayons X, dans les échantillons G6 et G9 mais qui existe probablement en quantités non décelables par cette technique dans tous les autres échantillons de cette cuvette.

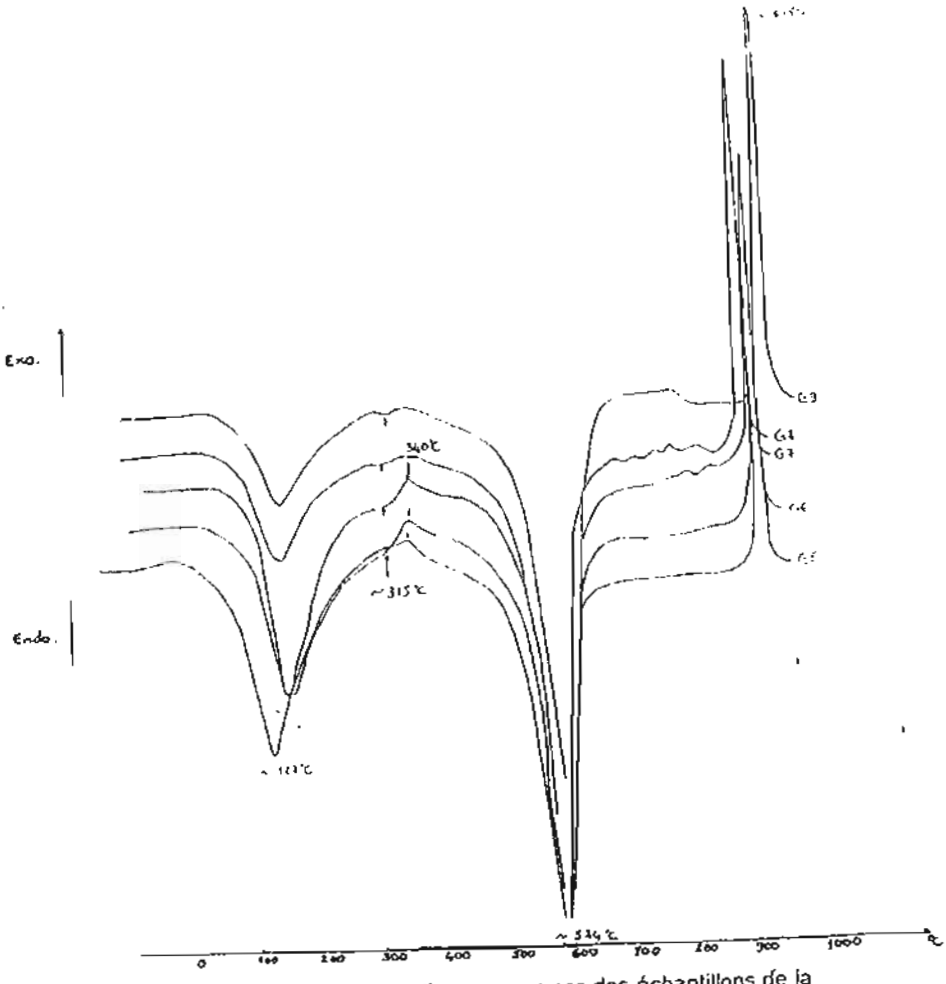


Figure 7 . Comparaison des thermogrammes des échantillons de la cuvette D

Les thermogrammes des échantillons de la cuvette J (figure 8) peuvent également être attribués à des matériaux de type kaolinitique. Le phénomène endothermique situé entre 100°C et 120°C apparaît toujours aussi important ainsi que la bosse exothermique aux environs de 340°C.

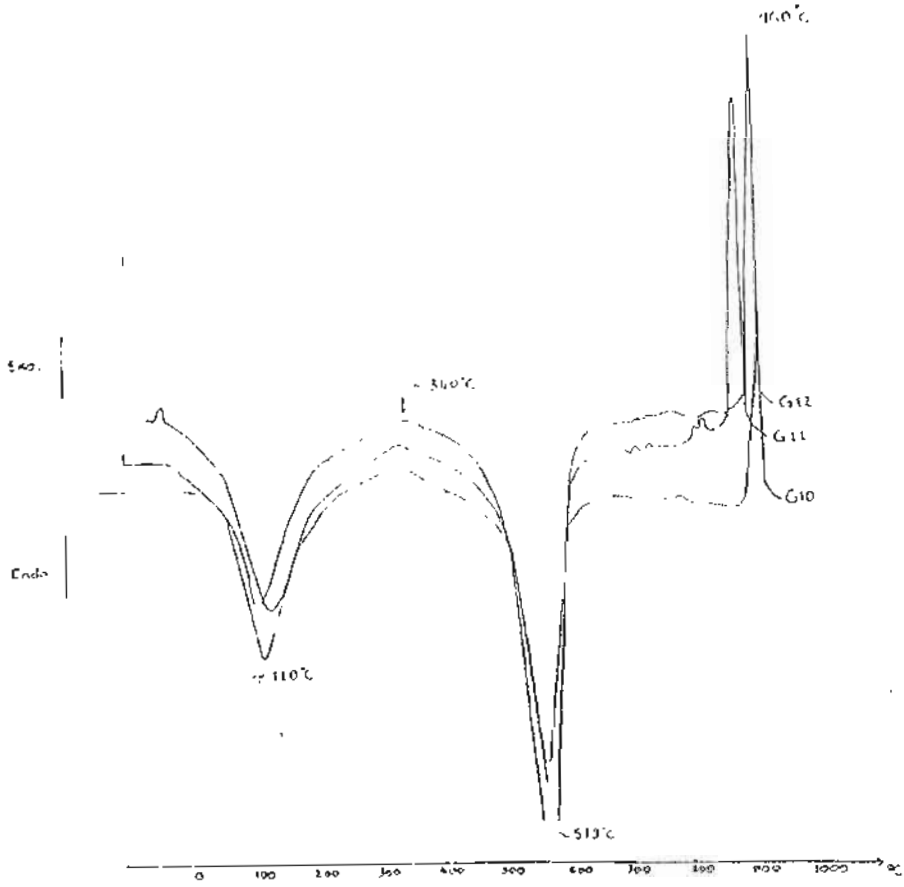


Figure 8 : Comparaison des thermogrammes des échantillons de la cuvette J

Les thermogrammes de l'échantillon de la cuvette C (figure 9), en plus des pics caractéristiques de la kaolinite, présentent trois pics endothermiques à 325°C, 390°C et 402°C, ce qui pourrait traduire la présence respective de geothite, de gibbsite, et probablement la décomposition de substances amorphes associées, par exemple, à des gels silicoferriques et/ou silicoaluminiques.

F 9

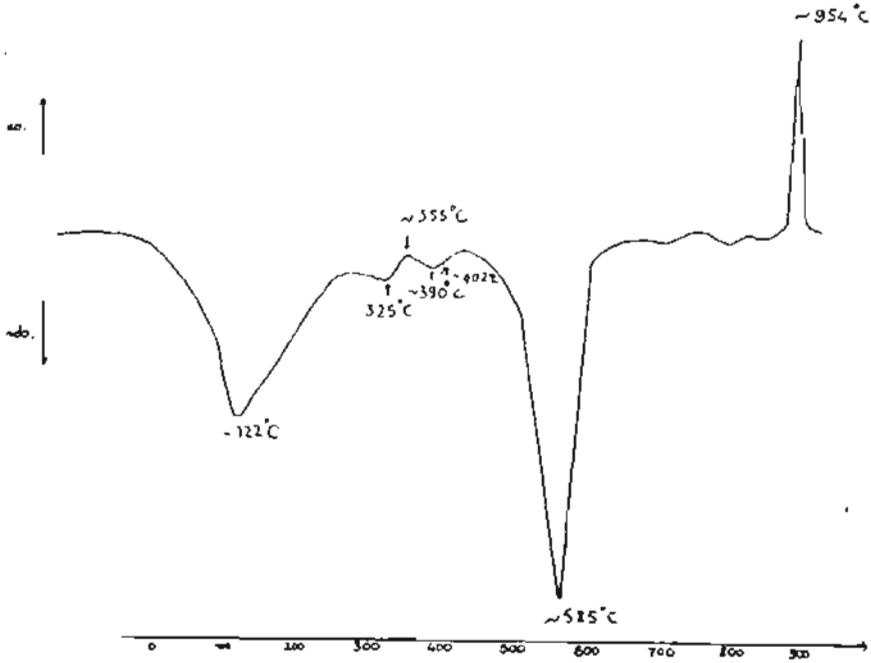


Figure 9 : Thermogramme de l'échantillon de la cuvette C

3.4 - Microscopie Electronique à Transmission (M.E.T)

Au microscope électronique à transmission, les matériaux de type kaolinitique se présentent habituellement sous la forme de plaquettes hexagonales avec des altérations plus ou moins marquées selon le degré de cristallinité [4].

La comparaison des clichés observés pour quelques échantillons caractéristiques avec celui de la kaolinite de Géorgie (fig. 10) montre que les argiles du site de "Gounioubé" ne présentent pas un bon degré de cristallinité, ce qui est en accord avec les observations déjà faites en diffraction des rayons X. On peut cependant noter sur l'ensemble des échantillons la présence de quelques plaquettes à faciès plus ou moins hexagonal. Par ailleurs, les plaquettes de kaolinite s'accompagnent par endroits de particules plus petites, nuciformes ou pseudotubulaires de type halloysite résultant probablement de l'altération très poussée des particules de kaolinite. L'existence de ces petites particules indiquerait la présence des traces de métahalloysite, non décelables par les autres méthodes d'analyse, dans ces matériaux.

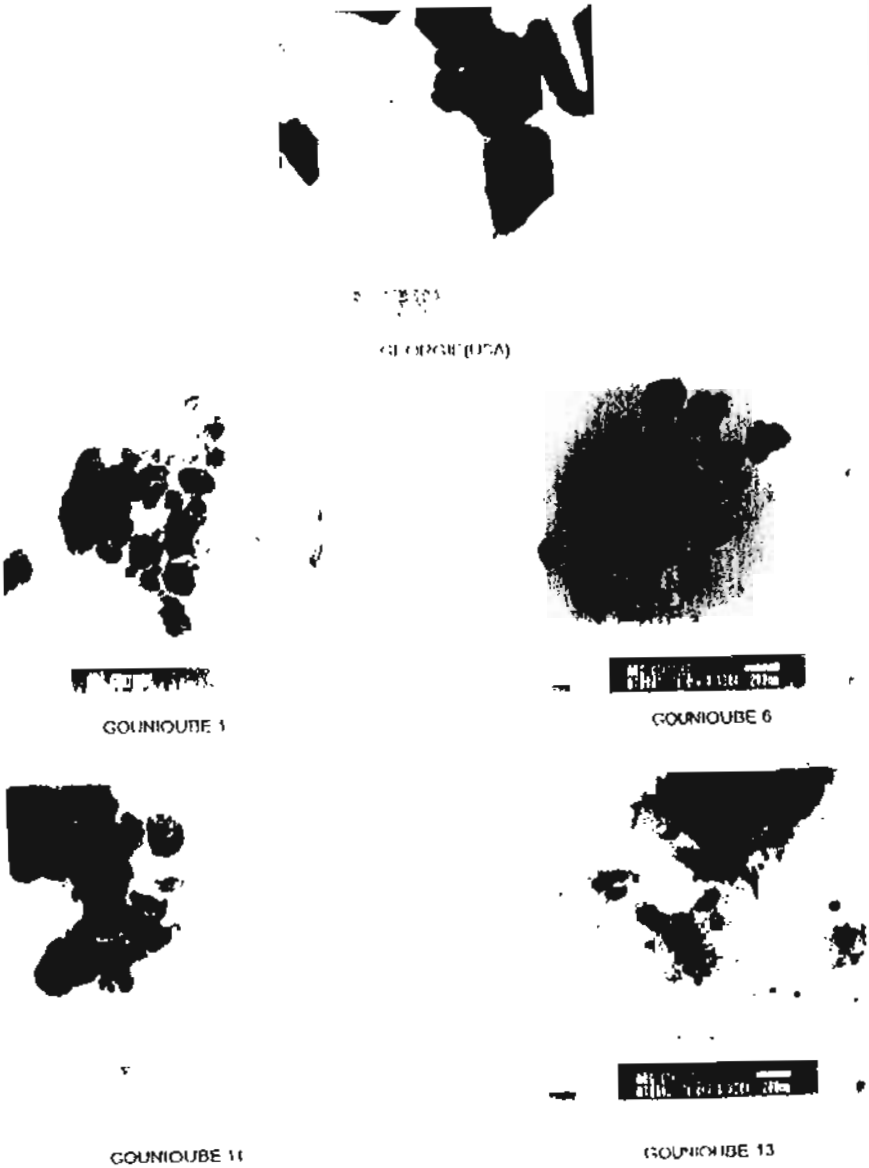


Figure 10 : Comparaison des photos de MET de nos échantillons avec la kaolinite de Georgie (USA)

IV - CONCLUSION

L'utilisation des différentes techniques expérimentales (analyse chimique, diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et microscopie électronique à transmission) a montré que les échantillons étudiés sont à base de kaolinite associée au quartz, au feldspath potassique, à la maghémite, à la goethite, au rutile, à l'illite, à la gibbsite et à de faibles quantités de phosphoferrite [11].

Les kaolins des horizons superficiels de Gounioubé se caractérisent par un fort désordre, une coloration soutenue et des teneurs relativement élevées en fer, potassium et phosphore.

La mauvaise cristallinité engendre généralement une élévation de la finesse et de la lamellarité [12], ce qui augmente la consommation de réactifs et interdit les usages en couchage, limite ceux en charge de masse, en plastomères et en élastomères [13], [14]. La forte coloration nuirait aux applications nécessitant la blancheur.

En revanche, compte tenu de leurs compositions, ces matières premières peuvent être utilisées dans toutes les applications en terres cuites rouges, (tuiles, carreaux, briques et poteries). Ces produits conviendraient également à la fabrication de granulats légers [15], de pouzzolanes artificielles destinées à l'industrie du bâtiment et des travaux publics [16], [17], [18] et de diluants minéraux destinés aux substances épandables.

S'il est possible de blanchir ces produits et d'en éliminer le quartz dans des conditions économiques réalistes, leur faible cristallinité laisse supposer des applications possibles comme agents opacifiants [19].

Remerciements

Nous remercions le Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée de Montpellier II (Université des Sciences et Techniques du Languedoc), dans lequel certaines mesures ont été effectuées, dans le cadre d'une convention de coopération Montpellier-Abidjan. Nous sommes également reconnaissants à la Société pour le Développement Minier de Côte d'Ivoire (SODEMI) qui nous a aidé à prélever les échantillons sur le terrain.

BIBLIOGRAPHIE

[1] - EMERUWA E.; *Les matières premières à usage ceramique de la Côte d'Ivoire. Bilan et perspectives* ; Rapport SODEMI, 1993, n°634.

[2] - DORTHE J. P.; *Etude des gisements d'argiles dans la région de Gounioubé.*; Rapport SODEMI, 1964, n°84.

[3] - EBERHART J.P.; *Analyse structurale et chimique des matériaux*; Dunod, Paris, 1989.

[4] - CAILLERE S , HENIN S. et RAUTUREAU M.; *Minéralogie des argiles (tomes I et II)*; Edition Masson, Paris, 1982.

[5] - FRAISE B.; Thèse doctorat, Montpellier, 1995.

[6] - BRINDLEY G.W et BROWN G.; *Cristal Sturctures of clay minerals and their X ray Identification*; Mineralogical Society,.London, 1980.

[7] - FICHE ASTM 9-479

[8] - MACKENZIE R. C.; *The differential thermal investigation of clays.*; Mineralogical Society, London, 1957.

[9] - ROLLET A. P. et BOUAZIZ R.; *L'analyse thermique (tome 1 et 2)*; Gauthier - Villars, Paris, 1972.

[10] - NJOPWOUO D.; *Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel.* Thèse de Doctorat d'Etat, Yaoundé, 1984.

[11] - ANDJI J Y.Y.; *Contribution à la caractérisation minéralogique et physico-chimique des argiles de Gounioubé (Côte d'Ivoire).* Thèse de Doctorat troisième cycle, Abidjan, 1998.

[12] - CASES J.M., CUNIN P., GRILLET Y., POINSIGNON, YVON J. *Analysing morphology of kaolinite : relations between crystallographic and morphological properties*, Clay minerals, 1986, 21 (1), 55-68.

[13] - DELON J.F., LIETARD O., CASES J.M., RICHARD M., SUARET G. et MAUME J.P. - *Possibilités d'emploi des kaolins des charentes dans le couchage des papiers et cartons.* Bulletin de la Société Franÿaise de minéralogie, 1982, 105, (5) , 571-581.

[14] - YVON J., MARION P., MICHOT L., VILLIERAS F., WAGNER F.E., FRIEDL J. - *Development of mineralogy applications in mineral processing.* European Journal of Mineralogy, 1991,.3, 667-676.

[15] - DAHAB A; *Les argiles expansibles, caractérisation minéralogique et chimique expansion statique, application à la culture sans sol.* Thèse de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1980.

[16] - MURAT M.; *Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on matakaolinite.* Cement and Concrete Research, 1983a, 13, 259-266.

[17] - MURAT M.; *Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II. Influence of minerals properties of the raw kaolinite on the reactivity of metakaolinite.*Cement and Concrete Research, 1983b, 13, 511-518.

[18] - PERA J., AMBROISE J., MURAT M. et SILVEIRA M.*Ciments à base de latérites thermiquement activées. Rôle des oxydes de fer dans le developement des résistances mécaniques.* 8e Congrès International de la Chimie des ciments. Rio de Janeiro, 1986, 344-650.

[19] - GARIN PH. et YVON J.; *Les charges et pigments minéraux* in "minéraux finement divisés" Sciences géologiques, 1995, 46, (1-4), 267-280.